

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-058552
(43)Date of publication of application : 27.02.1990

(51)Int.Cl.

C08L 23/10
C08K 3/04
C08K 5/14
C08K 7/06
C08L 23/10
C08L 77/00
H04R 7/00
// (C08L 23/10
C08L 77/00
C08L 23/26)

(21)Application number : 63-211497

(71)Applicant : CALP CORP

(22)Date of filing : 25.08.1988

(72)Inventor : NAKAMURA KOBO
OKAWA HIDEO

(54) MOLDING MATERIAL AND MOLDED ARTICLE PRODUCED THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a molding material having high elastic modulus and internal loss, light weight and excellent moldability and suitable for an acoustic diaphragm by compounding a specific thermoplastic resin with specific amounts of carbon fiber, flaky graphite powder, etc.

CONSTITUTION: The objective material is produced by compounding (A) 50–75wt.% (preferably 55–70wt.%) of a mixed resin composed of (A1) 60–80wt.% of polypropylene and (A2) 40–20wt.% of a polyamide (e.g., nylon 6) with (B) 5–15wt.% (preferably 7–12wt.%) of carbon fiber having an aspect ratio of 5–500 and fiber length of ≤10mm, (C) 15–30wt.% (preferably 17–25wt.%) of flaky graphite powder having an average particle diameter of 1–20 μ m, (D) 0.5–5wt.% (preferably 1–4wt.%) of a modified polyolefin and (E) 0.01–2 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the sum of the components A–D) of a crosslinking agent (e.g., dicumyl peroxide).

④日本国特許庁 (JP) ④特許出願公開
 ④公開特許公報 (A) 平2-58552

④Int. Cl.°	敬請記号	序内整理番号	④公開 平成2年(1990)2月27日
O 08 L 23/10	LCV A	7107-4J	
O 08 K 3/04	KDZ	6770-4J	
5/14	KES	6770-4J	
7/06	KFI	6770-4J	
O 08 L 23/10	LCG B	7107-4J	
H 04 B 7/00	KLC	7038-4J	
(O 08 L 23/10		7205-5D	
7/00			
23/26)		7038-4J	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

④発明の名称 成形材料及びその成形品

④特 願 昭63-211497

④出 願 昭63(1988)8月25日

④発明者 中村 弘法 東京都千代田区神田和泉町1番地277 カルプ工業株式会社内

④発明者 大川 勝夫 東京都千代田区神田和泉町1番地277 カルプ工業株式会社内

④出願人 カルプ工業株式会社 東京都千代田区神田和泉町1番地277

④代理人 弁理士 福村 鹿樹

明細書

を成形して成る音響用振動板に関するものである。

【発明の技術】

従来、高強度低密度を有し、かつ軽量な振動板材料としては、例えアルミニウム、チタン、ペリリウムなどの金属、COP、合成樹脂にりん青銅板等を配合した複合材料などが知られている。しかしながら、これらの材料は、スピーカーなどの音響用振動板に用いた場合に、内部損失が小さいため、再生装置において高頻の共振周波数近傍での音質が著しく悪化するのを免れない上、立ち上り特性も十分ではないなどの欠点を有している。

一方、高内部損失を有する材料としては、アルミニウム、合成樹脂及びこれらの複合材料などが知られている。しかしながら、これらの材料においては、逆に強度が悪いために、スピーカーなどの音響用振動板に用いた場合、高い周波数の再生が困難である上、高い音量にわたって使用することができないなどの欠点がある。

【発明の解決しようとする課題】

本発明は折衷的な成形材料及びその成形品に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、強度率及び内部損失が高く、かつ軽量である上、成形後の良好な振動板用成形材料、及びこのものを

一方、高内部損失を有する材料としては、アルミニウム、合成樹脂及びこれらの複合材料などが知られている。しかしながら、これらの材料においては、逆に強度が悪いために、スピーカーなどの音響用振動板に用いた場合、高い周波数の再生が困難である上、高い音量にわたって使用することができないなどの欠点がある。

【発明が解決しようとする課題】

特開平2-58552 (2)

本発明は、このような事情のもとで、別途革及び内部模倣が高く、かつ軽量で、しかも成形性が良好であるなど、慣れた知能を有する運動模倣成形材料及び音響用運動装置を提供することを目的としてなされたものである。

【構造を解決するための手段】

本発明者は、前記の優れた特徴を有する運動模倣成形材料及び音響用運動装置を開発するために、試験研究を重ねた結果、特定の熱可塑性樹脂に、快適座席、りん片状運動装置、速達ボリオレフィン及び架橋剤を特定の割合で配合して成る成形材料、及びこのものを成形して得る成形品がその目的に適合しうることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A) ポリプロピレン 6.0～8.0 質量%とポリアミド 4.0～8.0 質量%との混合樹脂 5.0～7.5 質量%、(B) 塩素樹脂 3～1.5 質量%、(C) リン片状運動装置 1～5.0 質量%及び(D) 音響ボリオレフィン 0.5～5 質量%から成る混合物 1.0～10.0 質量部に対し、

ある。混合物可燃性樹脂のオレフィンとしては、例えばエチレン、ブチene-1、イーメチルベンチレン-1、ヘキセン-1、オクタene-1、デセナ-1及びこれらの誘導などを挙げることができる。これらのポリプロピレン樹脂は1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

一方、ポリアミドとしては、例えばオーナイロン 1.2～ナイロンなどの繊維状物質ラクタムを組合せたもの、6.6-ナイロン、6.10-ナイロン、6.12-ナイロンなど脂肪族アミドと脂肪族ジカルボン酸とを組合せたもの、6-メチレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とを組合せたもの、6-メチレンジアミンとアジビン酸との組合物や6-フェニレンジアミンとテレフタル酸との組合物や6-フェニレンジアミンとイソフタル酸との組合物など芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸とを組合せたもの、6-1-ナイロンなどアミノ酸を組合せたものなどを挙げることができる。これらのポリアミド樹脂は1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

(E) 運動剤 0.01～2 質量部を配合したこととを特徴とする運動模倣成形材料、及びこの成形材料を組合して構成する音響用運動装置を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の成形材料における(A) 成分の熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレンとポリアミドとの混合樹脂が用いられる。これらの成形の混合樹脂についていっては、ポリプロピレンが 6.0～3.0 質量%、ポリアミドが 4.0～2.0 質量%になるような組合せが適合することが必要である。ポリプロピレンの含有量が 6.0 質量%未満では成形性が十分でないし、より質量%を超過すると成形性が悪くなるとともに、強度率及び内部模倣が低下する傾向が生じる。

該ポリプロピレンとしては、例えばアタクチック、シンジオタクチック、アイソタクチックポリプロピレンなどのプロピレンの單純直鎖体や、ブロビレンと共重合可能な他のオーラレフィンとのブロッキング又はランダム共重合体を用いることがで

て用いてよい。

本発明においては、前記のポリプロピレンとポリアミドとの混合樹脂は本発明の目的を損なわぬ範囲で、樹脂に応じて熱可塑性樹脂を配合することができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-1-メチルベンチレン-1などのポリプロピレン以外のポリオレフィン系樹脂、ポリ酰化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエスチル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ芳香族エーテル又はオクエニテル系樹脂、ポリ芳香族エスチル系樹脂、ポリスルボン系樹脂、オクタレン共重合、アクリレート系樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

本発明においては、前記(A) 成分の混合樹脂の含有量は、抗寒形材料の量に基づき、5.0～7.5 質量%、好ましくは 5.5～7.0 質量%の範囲で選択される。この含有量が 5.0 質量%未満では成

特開平2-58552 (3)

形状が十分でないし、2.5重量%を超えると脆性率及び内部損失が低下する傾向が生じる。

本発明においては、(B)成分として炭素鋼板が用いられる。炭鋼鋼板についてでは特に鋼板ではなく、各種の公知の炭素鋼板、例えばレーヨン、ボリアクリロニトリル、ビッテ、リグニン、炭化水素ガスなどを用いて製造された炭素鋼板や高品質鋼板及びこれらに金属をコーティングした金属被覆炭素鋼板などの中から選択して用いることができる。またこの炭素鋼板の形状については、アスペクト比が5～8.0で、かつ強度率が1.0mm以下のものが好ましく用いられる。

本発明においては、前記(B)成分の炭素鋼板の含金量は、該炭素鋼板の重量に當づき6～15重量%、詳しくは7～12重量%の範囲で選ばれる。この含金量が5重量%未満では強度率及び内部損失が低いし、13重量%を超えると脆性率が低下する傾向が生じる。

本発明においては、(C)成分としてりん片状黒鉛粉末が用いられる。黒鉛として石墨黒鉛や

長黒鉛を用いた場合には、強度率及び内部損失が高いため、炭素率も高く、本発明の目的が十分に実現されない。このりん片状黒鉛粉末は平均粒径1～2.6μmの範囲のものが最もよく用いられる。

本発明においては、前記(C)成分のりん片状黒鉛粉末の含有量は、該成形材料の重量に當づき15～30重量%、好みとしては7～25重量%の範囲で選ばれる。この含有量が15重量%未満では強度率、内部損失及び成形性が十分ではないし、30重量%を超えると脆性率及び内部損失が急激に低下する傾向が生じる。

本発明においては、前記(B)成分の炭素鋼板及び(C)成分のりん片状黒鉛粉末とともに、本発明の目的を異ならない範囲で、希望に応じて、他の無機充填材、金属系充填材、有機充填材を配合することができる。他の無機充填材としては、例えばマイカ、タルク、シリカ、ケイ素土、蛭石、水酸化アルミニウム、木炭化マグネシウム、遮光性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、滑石マグネシウム、ドロマイト、ドリオナイト、炭酸

る。有機充填材としては、例えばモリブデンなどの鉄酸鉄、木粉、木炭、ジュート、紙纖維、セロハン片、芳香族ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ナイロン樹脂、ポリユレタン樹脂、ポリプロピレン樹脂などを導入することができる。

これらの希望に応じて用いられる充填材の形状については、粉状、粒状、塊状、難燃性のいずれであってもよろとく。これらの充填材は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明においては、前記(B)成分、(C)成分及び希望に応じて用いられる充填材は、必要ならば公知の共溶剂処理剤により表面処理して用いることができる。この表面処理剤としては、例えば塗装漆料セラミック等、テクノート系カッティング剤、シリカ粉、シリコーンオイル、高級アルコール、ワックス類などを用いることができる。これらの中でもシラン基カッティング剤、チタニート系カッティング剤及びシリコーンオイルが普遍である。これらの表面処理剤は

図版2-58552 (4)

1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明においては、(D)成分として実性ポリオレフィンが用いられる。この実性ポリオレフィンとしては、例えば不飽和有機酸又はその誘導体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、セレイン酸、イタリコン酸などの不飽和有機酸、無水マレイン酸、無水イタリコン酸、無水シントン酸などの不飽和有機酸の多糖、アクリル酸メチル、マレイン酸モノメチルなどの不飽和有機酸のエステル、アクリル酸アミド、フル酸セノアミドなどの不飽和有機酸のアミド、イタリコン酸アミドなどの不飽和有機酸のイミドなどをエチレンやプロピレン等重合率100%組合部に対して、通常0.5~20質量%混入してグラフト化により形成したもののが用いられる。この堅性に際しては、堅性膏を保護するためには、ベンゾイルパーオキシド、チウモルパーオキシド、ジカルミルパーオキシド、レーグアルヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物が用いられる。

固損失が十分ではなく、かつ成形性が悪いし、5質量%を超えると内部損失が急激に悪くなるとともに成形性が悪下する構造が生じる。

本発明においては、(E)成分としては被接着剤が用いられる。被接着剤としては、ジカルミルパーオキシド、ジーピーチルパーオキシド、チーピーチルクミルパーオキシド、2,3-ジメチル-2,5-ジ-《ヒーピーチルパーオキシ》ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-《ヒーピーチルパーオキシ》ヘキサン-3、1,3-ビス-《ヒーピーチルパーオキシソイゾプロピル》ベンゼン、1,1-ビス-《ヒーピーチルパーオキシ》-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ヒーピーチル-4,4-ビス-《ヒーピーチルパーオキシ》バレート、ベンゾイルパーオキシド、ヒーピーチルパーオキシソイゾプロピルカーボネート、ヒーピーチルヒドロパーオキシド、ジーピーチルパーオキシドなどの有機過酸化物を併用して用いることができる。

これらの被接着剤は接着率及び内部損失を高める作用を有しており、その配合量は、前記(A)成

分、前記以外に、エチレンやプロピレン系重合体などをグリシンジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和エポキシドなどでグラフト化性したもののや、このようなグラフト化性の際に、末端ヒドロキシル化ポリブナジエンなどの液体ゴムを添加したものを使うことができる。

このような実性ポリオレフィンの中で、特にポリオレフィンを相応の不飽和カルボン酸又はその誘導体と共用ヒドロキシル化ポリブタジエンなどの液体ゴムとで化學活性化したものが好適に用いられる。

このような実性ポリオレフィンを配合することにより、(A)成分の割合と前記充填剤とのなし分けが向上し、強度率や内部損失が高くなる。本発明においては、この実性ポリオレフィンの含有量は、被接着剤の量によっては、0.5~5質量%、軟質形材料の量によっては、0.5~5質量%、好きしくは1~4質量%の範囲で選ばれる。この含有量がり、5質量%未満では強度率及び内

分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の合計が100質量部当たり、0.01~2質量部の範囲で用いられる。この配合量が0.01質量部未満では被接着剤を配合した結果が十分に發揮されないし、2質量部を超えると被接着剤を配合した結果が発揮されなくなる上、成形性が悪くなる傾向が生じる。

本発明の成形材料には、所望に応じ各種添加剤、例えば塑形剤、着色剤、充填剤、軟化防止剤、紫外線吸収剤、耐電離剤、発熱剤、可塑剤などを配合することができる。

本発明の被接着剤は、所要量の前記(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分、(E)成分及び前記に応じて用いられる各種充填剤や被接着剤を、常法に従って相溶後重合化することによって調製することができる。被接着剤は、例えばヘンシェルミキサー、摩擦又は二軸混練機、バーナー等を用いる方法や、その信頼性により用うことができるが、特にヘンシェルミキサー、押出機、パンパリ

特開平2-58552 (5)

～ミキサーを用いて行なうことが好ましい。

このようにして調製された本発明の成形材料を、
公知の方法、例えば射出成形法などによって成形
することにより、高い耐熱性と内部構造を有し、
省電力性に優れた繊維の成形品が得られる。

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明
するが、本発明はこれらの例によってなんら限定
されるものではない。

なお、各特性は次のようにして評価した。

(1) 加熱収縮率 (mm/mm)

ASTM D-790 にて測定した求めた。

(2) 内部損失 (ε = α)

レオパライロン社(東洋ホールド社製)にて、周波数 2.5 GHz、周波 25°C の条件で
ε = α を測定した。ε = α が大きいほど
当該特性が良好であり、好ましい ε = α は
0.01 より大きい値である。

(3) 成形性

次の測定基準に従って、成形性を評価した。

パラフィラスコにボリプロピレン(メルトイ
ンディックス B 1/10 分、密度 0.917 g/cm³、商
品名: J 700 G、出光石油化学(東)製) 1.00
g を型部に対して半球形とドロケル化 1.4 g ポリ
ブタジエン(平均分子量 30,000、商品名:
Polybutadiene R 45 BT、ARCO カンパニ
ー社製) 5 粒置き、無水マレイン酸 2.0 重量
分、ジクミルバーポキシド 1.7.2 重量分、キシ
レン 6.0 重量分を投入し、油浴にて溶け込みヒ
ーターを用いて加熱し、油浴下で 1.20°C、1 時
間反応させ、その後 1+0.5 で 3 時間反応を確認
した。反応終了後、冷却し、大温差のアセトン中
に沈殿させ、後ろろ過、さらには沈殿 (7.0°C にて
5.0 時間) して白色の粉末を得た。脱いでの粉末
をソックスレー抽出器に入れ、アセトンによ
って 1.5 時間抽出して、未反応のポリブタジエ
ン及び無水マレイン酸を除去して、定量ボリプロ
ピレンを得た。

実測値 1 ~ 1.2、比較値 1 ~ 1.4

第 1 表に示す配合組成物を、2.0 L ヘンシェル

○: 完全な成形品が得られる。

△: コーナ部の一部に痕跡が残れないが、耐
出圧力増加で完全品となる。

×: シートショットであり、かつ耐出圧力
を増加しても不完全品となる。

また、成形として次に示すものを用いた。

PP: ポリプロピレン d = 0.90、

M = 2.0

G-P-A: G-ナイロン d = 1.14

G-G: G-G: G-ナイロン d = 1.34

I-2-P-A: I-2-ナイロン d = 1.04

カーボン繊維: d = 1.8 μm、L = 5 mm

(定形(株)製、T = 0.05)

ウレチ酸系: 標準 8 μm (中越高分子製)

主成形剤: 錫酸 4.5 μm (中越高分子製)

副成形剤: 錫酸 0.5 μm、助張剤 0.0

【中越高分子製】

被膜剤: ジクミルバーポキシド(市販品)

糊剤例 1: 被膜ポリプロピレンの糊剤

被膜剤と糊剤装置を備えた内容積 5 L の三口セ

ミキサーを用いて温度 2.0 ~ 2.5°C、1.600
rpm の条件で 15 分間予備混ぜたのち、ガラ
テニス球製 5.0°C で 2 時間成形して、温度 2.0 ~
2.5°C の糊剤でペレット化した。

次に、このペレットを射出成形機(東洋高分子
工業製、PS-160)にて、1.00 × 1.00 ×
0.3 mm の成形品を作成し、特性を評価した。
その結果を第 1 表に示す。

(以下省略)

特許平2-58552 (6)

第 1 表

比 率 ($\omega \pm 1\%$)	種 類 種 別 ($\omega \pm 5\%$)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 固 定 濃 度		固 定 濃 度 固 定 濃 度		固 定 濃 度 固 定 濃 度				
				固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 固 定 濃 度		固 定 濃 度 固 定 濃 度				
						固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)			
比較例 1	6-PA	4.5	6.5	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.15	17.2	0.15	△
実験例 1	6-PA	4.0	6.0	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.14	16.8	0.15	○
実験例 2	6-PA	3.0	6.0	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.13	16.5	0.14	○
実験例 3	6-PA	2.0	6.0	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.12	15.7	0.14	○
比較例 2	6-PA	1.5	6.0	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.10	14.1	0.13	△
比較例 3	6-PA	3.0	4.5	1.5	9.5% 液状	2.0	5	0.05	1.24	17.9	0.17	△
実験例 4	6-PA	3.0	5.0	1.5	9.5% 液状	3.0	5	0.05	1.25	17.1	0.15	○
実験例 5	6-PA	2.5	7.5	3	9.5% 液状	1.0	5	0.05	1.06	16.0	0.13	○
実験例 6	6-PA	2.5	6.0	5	9.5% 液状	1.0	3	0.05	1.05	14.9	0.11	○
実験例 7	6-PA	3.0	7.0	3	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.13	11.2	0.08	○
実験例 8	6-PA	3.0	6.4	2.0	9.5% 液状	1.0	1	0.05	1.15	16.8	0.14	△
実験例 9	6-PA	3.0	6.5	1.0	9.5% 液状	1.0	3	0.05	1.10	14.2	0.10	△
実験例 10	6-PA	3.0	5.5	5	9.5% 液状	3.0	1	0.05	1.25	12.7	0.09	○

第 1 表 (続 2)

比 率 ($\omega \pm 1\%$)	種 類 種 別 ($\omega \pm 5\%$)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 固 定 濃 度		固 定 濃 度 固 定 濃 度		固 定 濃 度 固 定 濃 度				
				固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 固 定 濃 度		固 定 濃 度 固 定 濃 度				
						固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)	固 定 濃 度 (重量%)			
比較例 9	6-PA	2.0	4.5	1.0	上 液	2.0	2	0.05	1.12	13.4	0.10	△
比較例 10	6-PA	2.0	5.0	1.0	上 液	2.0	2	0.05	1.13	16.2	0.08	△
実験例 11	6-PA	1.0	9.7	1.0	9.5% 液状	2.0	0.3	0.05	1.10	10.7	0.09	△
実験例 12	6-PA	3.0	6.5	3.0	9.5% 液状	2.0	1	0.05	1.13	16.0	0.14	○
実験例 13	6-PA	3.0	6.7	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.12	16.0	0.15	○
実験例 14	6-PA	3.0	6.5	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.12	17.0	0.04	△
比較例 15	6-PA	3.0	6.8	1.0	9.5% 液状	2.0	0	0	1.13	11.0	0.09	○
実験例 16	6-PA	3.0	6.8	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.13	12.5	0.15	○
実験例 17	6-PA	3.0	6.4	1.0	9.5% 液状	2.0	1	0.05	1.13	16.4	0.15	○
実験例 18	6-PA	3.0	6.0	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.13	15.2	0.14	○
比較例 19	6-PA	3.0	6.8	1.0	9.5% 液状	2.0	2	0.05	1.10	15.6	0.09	△
実験例 20	6-PA	3.0	6.8	1.0	9.5% 液状	2.0	1	0.05	1.13	16.8	0.15	○
実験例 21	6-PA	3.0	6.8	1.0	9.5% 液状	2.0	1	0.05	1.13	16.8	0.14	○

特開平2-58552 (7)

【発明の効果】

本発明の接筋樹脂成形材料は弹性率及び内張張
力が高く、かつ壁厚である上、成形性が良好であ
るなどの優れた特性を有し、このものを成形して
成る音響隔離樹脂板は音響特性に優れ、スピーカー
用などとして好適に用いられる。

特許出願人 カルブ工業株式会社
代 球 人 井理士 送行医師

